

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009615709 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1993-309257/199339

XRAM Acc No: C93-137611

XRPX Acc No: N93-238053

Mfr. of polyimide resin precursors for use with semiconductor IC etc. -  
from aromatic tetracarboxylic acid by heating with alcohol (deriv.) to  
form diester and reacting with asymmetric aromatic diamine

Patent Assignee: HITACHI CHEM CO LTD (HITB )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5222195	A	19930831	JP 9228048	A	19920214	199339 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9228048 A 19920214

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5222195	A		5	C08G-073/10	

Abstract (Basic): JP 5222195 A

Polyimide resin precursor is formed by adding 0.1-1.0 mol. of a monovalent 1-4C alcohol and/or a monovalent 1-4C alcohol deriv. to 1 mol. aromatic tetracarboxylic acid dianhydride in solvent contg. up to 0.1 wt. % water, heating the mixt. to form diester from part of the tetrabasic acid dianhydride; and reacting 0.8-2 mol. of an aromatic diamine cpd. (with amino gps. at positions asymmetric w.r. t. the molar major axis) and opt. another diamine with the esterified mixt.

Also claimed are resin compsns. contg. the polyimide resin precursors.

The aromatic tetrabasic acid dianhydride is pref.  
3, 3'-4, 4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride.

USE/ADVANTAGE - The resin compsns. produce polyimide films with excellent planarisation properties for wiring irregularities and filling properties for fine groove patterns, forming patterns by conventional wet etching process, and are useful as interlayer insulation layers and surface protective coats for electronic parts such as semiconductor IC's and high density mounting substrates.

In an example, a mixt. of 70.6g N-methyl-2-pyrrolidone with water content of about 0.03 wt. % and 32.21g 3, 3'-4, 4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride was heated to 80 deg. C under N<sub>2</sub>, 2.3g ethanol was added to the mixt., the mixt. was reacted for 2 hrs. at 90 deg. C, 4.86g m-phenylenediamine, 9.01g 4, 4'-diaminodiphenyl ether and 2.49g 3-bis(3-aminopropyl)-1, 1, 3, 3-tetramethyldisiloxane were added to the reaction soln. and the mixt. was reacted for 5 hrs. at 25 deg. C and for 1 hr. at 40 deg. C to give a polyimide resin precursor compsns. with a resin of 40 wt. % and a viscosity at 25 deg. C of 30 poises.

Dwg. 1/3

Title Terms: MANUFACTURE; POLYIMIDE; RESIN; PRECURSOR; SEMICONDUCTOR; IC;

AROMATIC; TETRA; CARBOXYLIC; ACID; HEAT; ALCOHOL; DERIVATIVE; FORM; DI;  
ESTER; REACT; ASYMMETRIC; AROMATIC; DI; AMINE

Index Terms/Additional Words: INTEGRATED; CIRCUIT

Derwent Class: A26; A85; L03; U11

International Patent Class (Main): C08G-073/10

International Patent Class (Additional): H01L-023/29; H01L-023/31

File Segment: CPI; EPI

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2000 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04230495

PREPARATION OF POLYIMIDE RESIN PRECURSOR, AND RESIN COMPOSITION

PUB. NO. : 05-222195 [JP 5222195 A]

PUBLISHED: August 31, 1993 (19930831)

INVENTOR(s): UCHIMURA SHUNICHIRO

SEKINE HIROYOSHI

SHIBATA TAKAKO

KURAMOUCHI TATSUYA

ABIKO MASAYASU

SATO NINTEI

APPLICANT(s): HITACHI CHEM CO LTD [000445] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO. : 04-028048 [JP 9228048]

FILED: February 14, 1992 (19920214)

INTL CLASS: [5] C08G-073/10; H01L-023/29; H01L-023/31

JAPIO CLASS: 14.2 (ORGANIC CHEMISTRY -- High Polymer Molecular Compounds);  
42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components)

JAPIO KEYWORD: R119 (CHEMISTRY -- Heat Resistant Resins)

JOURNAL: Section: C, Section No. 1140, Vol. 17, No. 674, Pg. 136,  
December 10, 1993 (19931210)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain a polyimide film which has good capability of flattening the irregular-parts caused by wiring and of filling up a fine grooved pattern and can form a pattern by the conventional wet process.

CONSTITUTION: A method for preparing a polyimide resin precursor, which comprises heating a mixture of 1mol of an aromatic tetrabasic acid dianhydride and 0.1-1.0mol of a 4C or lower monohydric alcohol and/or its derivative in a solvent having a water content of 0.1wt.% or less to convert part of the tetrabasic acid dianhydride into a diester and then reacting the mixture with 0.8-1.2mol of an aromatic diamine compound having amino groups at positions asymmetric with respect to the major axis of the molecule and, if necessary, other diamine compound; and a resin composition containing the precursor.

?

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-222195

(43)公開日 平成5年(1993)8月31日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 73/10	NTF	9285-4 J		
H 0 1 L 23/29				
23/31				
		8617-4M	H 0 1 L 23/ 30	R

審査請求 未請求 請求項の数 4(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-28048

(22)出願日 平成4年(1992)2月14日

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 内村 俊一郎

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化

成工業株式会社山崎工場内

(72)発明者 関根 浩良

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化

成工業株式会社山崎工場内

(72)発明者 柴田 貴子

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化

成工業株式会社山崎工場内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

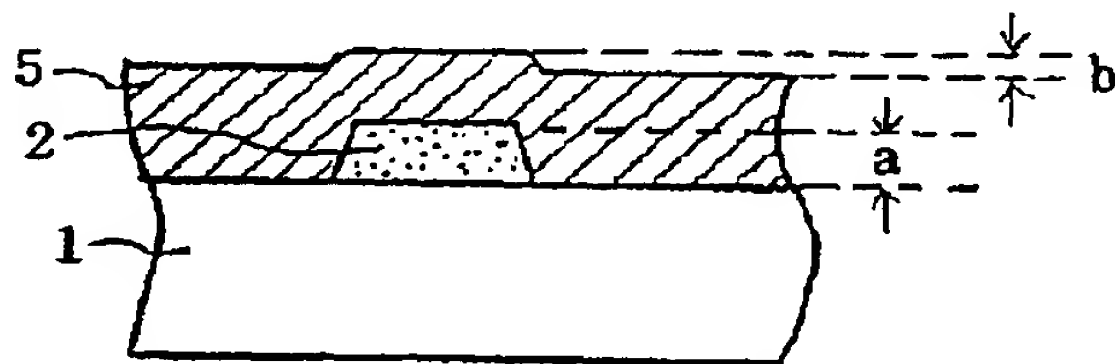
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリイミド系樹脂前駆体の製造法および樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 含有水分が0.1重量%以下の溶剤中で、芳香族四塩基酸二無水物1モルに対して、炭素数4以下の1価のアルコール及び/又は炭素数4以下の1価のアルコール誘導体0.1~1.0モルを加えて加熱し、四塩基酸二無水物の一部をジエステルとした後、分子長軸に対して非対称な位置にアミノ基を有する芳香族ジアミン化合物及び必要に応じてその他のジアミン化合物0.8~1.2モルを反応させることを特徴とするポリイミド系樹脂前駆体の製造法、この前駆体を含む樹脂組成物。

【効果】 本発明のポリイミド系樹脂前駆体を含む樹脂組成物を用いることにより、配線段差の平坦化性と微細な溝状パターンの埋込性が良好で、従来の湿式加工プロセスでパターン化可能なポリイミド膜が得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 含有水分が0.1重量%以下の溶剤中で、芳香族四塩基酸二無水物1モルに対して、炭素数4以下の1価のアルコール及び／又は炭素数4以下の1価のアルコール誘導体0.1～1.0モルを加えて加熱し、四塩基酸二無水物の一部をジエステルとした後、分子長軸に対して非対称な位置にアミノ基を有する芳香族ジアミン化合物及び必要に応じてその他のジアミン化合物0.8～1.2モルを反応させることを特徴とするポリイミド系樹脂前駆体の製造法。

【請求項2】 芳香族四塩基酸二無水物が3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物である請求項1に記載のポリイミド系樹脂前駆体の製造法。

【請求項3】 請求項1に記載のポリイミド系樹脂前駆体を含有してなる樹脂組成物。

【請求項4】 芳香族四塩基酸二無水物が3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物である請求項3に記載の樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体集積回路、高密度実装基板等の電子部品の層間絶縁膜、表面保護膜として有用な樹脂組成物を生成するポリイミド系前駆体の製造法及びこれを用いた樹脂組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 半導体集積回路等における多層配線構造の製造には、パターン形成された配線層を有する基板上に真空蒸着、CVD（ケミカルベーパーデポジション）等の気相成長法によりSiO<sub>2</sub>、SiN等からなる層間絶縁膜を形成し、スルーホールを開孔した後、上層配線層を形成する方法が用いられている。しかし、気相成長法によって層間絶縁膜を形成する方法では、図1のように下層配線層（2）の段差が層間絶縁膜（3）形成後もそのまま残り、上層配線層（4）を形成した際、上記段差部分で配線層が極めて薄くなり配線切れが起りやすいという問題があった。図1において（1）は基板である。そこでこれを改良するために、図2のように層間絶縁膜（5）の形成を芳香族ジアミンと芳香族四塩基酸二無水物とから得られたポリアミック酸の溶液を塗布、硬化して得られるポリイミドを用いる方法が提案され、現在では広く使われている（特公昭51-44871号公報）。しかし、半導体集積回路等の電子部品における集積度の向上は目覚ましく、配線構造も益々多層化され、配線段差の平坦化に対する必要性は一層増大してきている。これに対して上記芳香族ジアミンと芳香族四塩基酸二無水物から得られるポリアミック酸では、ポリアミック酸の溶媒に対する溶解性が非常に低く、溶液を高濃度にすることが出来ないため、上記配線段差の平坦化性が充分でなく、2層以上の多層配線構造の製造は困難であ

った。また、非常に微細な溝状のパターンに対しては、ポリイミド膜の埋込性が不十分で、溝部の膜にボイドが発生する問題もあった。パターン形成された絶縁層を有する基材上に塗布するポリアミック酸溶液を高濃度化する程、配線段差の平坦化率、溝状パターンの埋込性が向上すること、また、ポリアミック酸溶液を高濃度化するためには、低分子量のエステルオリゴマー化することが効果的であることが、本発明者らによって明らかにされている（特開昭63-14452号公報）。

【0003】 一方半導体層間絶縁膜及び表面保護膜は膜形成後、所定の位置にスルーホールを加工することが必要であり、ポリイミド系膜では、一般にネガまたはポジタイプのレジストをマスクとして、抱水ヒドラジンや水酸化テトラメチルアンモニウムを用いた湿式エッチングプロセスで穴あけする方法が用いられている。しかし、上記従来公知の低分子量エステルオリゴマー化によって得られるポリアミック酸溶液について、この湿式エッチングプロセスへの適応性を評価した結果、スルーホール部にエッチング残渣が発生する、レジスト剥離時にポリイミド膜にクラックが発生する等の問題点があり、実質上使用出来ないことが明らかになった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、これら従来技術の欠点に鑑み鋭意検討した結果、特定の条件下、特定の組成で、湿式エッチングプロセスへの適応可能な樹脂組成物及びこれに用いられるポリイミド系前駆体の製造法を提供するものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、含有水分が0.1重量%以下の溶剤中で、芳香族四塩基酸二無水物1モルに対して、炭素数4以下の1価のアルコール及び／又は炭素数4以下の1価のアルコール誘導体0.1～1.0モルを加えて加熱し、四塩基酸二無水物の一部を、ジエステルとした後、分子長軸に対して非対称な位置にアミノ基を有する芳香族ジアミン化合物及び必要に応じてその他のジアミン化合物0.8～1.2モルを反応させるポリイミド系樹脂前駆体の製造法およびこの前駆体を含有する樹脂組成物に関するものである。

【0006】 本発明のポリイミド樹脂前駆体は、含有水分が0.1重量%以下の溶剤中で、芳香族四塩基酸二無水物1モルに対して、炭素数4以下の1価のアルコール及び／又は炭素数4以下の1価のアルコール誘導体0.1～1.0モルを加えて加熱し、四塩基酸二無水物の一部をジエステルとした後、分子長軸に対して非対称な位置にアミノ基を有するジアミン化合物及び必要に応じてその他のジアミン化合物0.8～1.2モルを反応させて得られる。

【0007】 本発明で芳香族四塩基酸二無水物のエステル化の際用いられる、含有水分が0.1重量%以下の溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジ



メチルアセトアミド、N、N-ジメチルフォルムアミド、ジメチルスルホキサイド等のアミド系溶媒や、ブチルセロソルブ等のエーテルグリコール系溶媒などが好ましい。何れの溶媒を用いる場合にも厳密に脱水され、含有水分が0.1重量%以下となつていなければならない。含有水分量が0.1重量%を越える場合には、エステル化反応と並行して酸無水物の開環反応が進行するため、最終的に得られるポリイミド系樹脂前駆体を含む樹脂組成物の粘度のバラツキ、成膜性の低下等が生ずる。また本発明において分子長軸に対して非対称な位置にアミノ基を有する芳香族ジアミン化合物を反応させる際に必要に応じて、上記エステル化の際に用いた溶剤、キシレン、トルエン等の炭化水素系溶剤、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等のアセテート系溶剤等を用いてもよい。

【0008】本発明で用いられる芳香族四塩基酸二無水物としては、例えばピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-スルホニルジフタル酸二無水物、1-トリフルオロメチル-2, 3, 5, 6-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物等の酸二無水物およびこれらの置換体があり、これらは一種または二種以上が用いられる。

【0009】また、本発明の芳香族四塩基酸二無水物をジエステル化するアルコール及びアルコール誘導体は、炭素数4以下のものが用いられる。炭素数が5以上のものでは熱硬化時にエステル部が脱離せず、脱水閉環が完全に進まず、良好な特性を持つポリイミド樹脂の被膜が得られない。メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル等の一種または二種以上が用いられる。この際、アルコール及び／又はアルコール誘導体の使用量は、芳香族四塩基酸二無水物1モルに対して0.1～1.0モルの範囲に限定される。0.1モル未満では、高濃度にした場合に低粘度化が困難であり、また1モルを越えると得られる樹脂組成物の硬化膜をエッチング加工後、レジストを剥離する際に膜にクラックが生じ易い。

【0010】また、本発明に用いられる分子長軸に対して非対称な位置にアミノ基を有する芳香族ジアミン化合物としては、メタフェニレンジアミン、3, 4-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド等があげられ、これらは単独で用いても、二種以上を併用してもよい。

【0011】また、必要に応じてその他のジアミン化合

物例えば、パラフェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、4, 4'-メチレンジアニリン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-3-カルボンアミド等の芳香族ジアミンや1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン等のシロキサン系ジアミン等の一種または二種以上の併用も可能である。その他のジアミン化合物の使用量はジアミン化合物の総モル数に対して、50モル%以内とすることが好ましい。

【0012】本発明におけるエステル化反応の反応温度は、使用する溶剤によって異なるが、60から150℃の範囲とされ、得られる樹脂組成物の粘度の均一性及び樹脂組成物の色相の点から好ましくは80から150℃とされる。

【0013】本発明の部分的にジエステル化された芳香族四塩基酸二無水物と上記の芳香族ジアミン化合物及び必要に応じてその他のジアミン化合物の反応においては、最終的に得られる樹脂組成物を硬化した膜の耐熱性を最良とするために、芳香族四塩基酸二無水物1モルに対して上記の芳香族ジアミン化合物及び必要に応じて用いられるその他のジアミン化合物を0.8～1.2モルとされる。この反応温度は、高すぎると生成するポリイミド系樹脂前駆体がイミド化し、溶解性が低下して析出してしまうため、高くとも90℃までの温度で行うことが好ましい。

【0014】樹脂組成物は、表面に段差を有するシリコン基板、セラミック基板等の上に、回転塗布機、印刷機、スプレー等を用いて塗布し、好ましくは80℃から150℃の温度で乾燥した後、通常ホトリソグラフィ工程に従ってポジ型レジストを塗布、露光し、アルカリ系現像液でポリイミド系樹脂前駆体の乾燥膜とレジストを同時にエッチングしてパターン形成することが可能である。次に、レジスト層を剥離した後、好ましくは、200℃から400℃の温度で硬化することによって脱水閉環し、ポリイミド樹脂の被膜となり、これによって基板表面の特定の部分で段差を被覆平坦化することが出来る。また、この脱水閉環反応には、脱水剤として無水酢酸、燐酸等を用いても良い。なお、上記エッチング工程には、アルカリ系現像液やヒドラジン系エッチャントによる湿式法その他、酸素プラズマによる乾式法も使用可能である。

【0015】上記被膜の形成に際して、基板表面への密着性を高める目的で、樹脂組成物にアミノシラン、エポキシシラン等の接着助剤を必要に応じて添加することも可能である。

【0016】

【実施例】以下、実施例、比較例を用いて本発明を説明する。

## 実施例 1

ドライボックス中に攪拌機、温度計、窒素導入管、ジムロート冷却管を備えた0.2リットルのフラスコを十分乾燥した後設置し、乾燥窒素を約1時間流した。この中に含有水分が0.03重量%のN-メチル-2-ピロリドン70.6gと、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物32.21gを仕込み、80℃まで加熱した後エタノール2.3gを加え、さらに90℃で2時間反応させベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物の一部をジエステルとした。次にこの溶液にメタフェニレンジアミン4.86g、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル9.01g及び1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン2.49gを仕込み、25℃で5時間、ついで40℃で1時間反応させた。得られたポリイミド樹脂前駆体組成物の樹脂分濃度は40重量%で、25℃で30ボイズの粘度を示した。次に厚さ1μmで幅1μmの線状突起パターンと深さ1μmで幅1μmの線状溝パターンを通常のホトリソグラフィとドライエッチングのプロセスで形成したシリコン基板上に、上記ポリイミド樹脂前駆体組成物をスピナ塗布機を用いて塗布した。その後、ホットプレートを用いて90℃/60秒ついで140℃/60秒で乾燥した後、コンベクションオーブンで200℃/1時間ついで350℃/1時間で硬化して厚さ2μmのポリイミド膜を得た。得られたポリイミド膜による初期段差の平坦化率を図3のa, bの値から次式

【数1】

$$\frac{a-b}{a} \times 100$$

により求めたところ、およそ90%であった。また、溝パターンの部分でシリコン基板をカットし、走査型電子顕微鏡で断面形状を観察したところ、何れの溝にもポリイミド樹脂が十分充填されていることがわかった。さらに加工性を調べるため、シリコン基板上に本発明のポリイミド系樹脂前駆体組成物を上記同様の膜厚でスピナ塗布し、ホットプレートを用いて90℃/60秒ついで140℃/60秒で乾燥した後、ポジ型レジスト(OFPR-5000、東京応化工業製)をスピナ塗布して110℃/60秒で乾燥し、G線ステッパを用いて露光(露光量300mj/cm<sup>2</sup>)した。その後、水酸化テトラメチルアンモニウムの2.38重量%水溶液を用い、パドル法でレジストとポリイミド樹脂乾燥膜の同時エッチングを行ったところ、エッチング時間100秒で良好なパターンが得られた。また、n-酢酸ブチルを用いスプレー法でレジストの剥離を行なった後も、パターン形成されたポリイミド樹脂乾燥膜には異常は見られな

かった。

## 【0017】実施例 2

実施例1と同様にして含有水分が0.03重量%のN-メチル-2-ピロリドン63.6gと、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物31.01gをフラスコ中に仕込み、80℃まで加熱した後エタノール3.2gを加え、さらに90℃で2時間反応させビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物の一部をジエステルとした。次にこの溶液に3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン17.38g、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル5.01g及び1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン1.24gを仕込み、25℃で5時間、40℃で1.5時間反応させた。得られたポリイミド樹脂前駆体組成物の樹脂分濃度は45重量%で、25℃で50ボイズの粘度を示した。以下、実施例1と同様にして、段差平坦化率を評価したところ、およそ95%であった。また、溝パターンの埋込性、湿式加工性、レジスト剥離後の膜状態ともに良好であった。

## 【0018】比較例 1

実施例1と同様にして含有水分が0.3重量%のN-メチル-2-ピロリドン63.6gと、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物31.01gをフラスコ中に仕込み、80℃まで加熱した後エタノール3.2gを加え、さらに90℃で2時間反応させビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物の一部をジエステルとした。次にこの溶液を3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン17.38g、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル5.01g及び1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン1.24gを仕込み、25℃で5時間ついで40℃で1.5時間反応させた。得られたポリイミド樹脂前駆体組成物の樹脂分濃度は45重量%で、25℃で20ボイズの粘度を示した。以下、実施例1と同様にして、段差平坦化率の評価を試みたところ、平坦化率は90%であったが、ポリイミド膜に若干の濁りと異物付着が見られた。そこで、ポリイミド前駆体樹脂組成物を詳細に観察したところ、開環酸と推定される不溶物の存在が認められた。

## 【0019】比較例 2

実施例1と同様にして含有水分が0.03重量%のN-メチル-2-ピロリドン63.7gと、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物32.21gをフラスコ中に仕込み、80℃まで加熱した後エタノール9.2gを加え、さらに90℃で2時間反応させベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物の全てをジエステルとした。次にこの溶液にメタフェニレンジアミン4.86g、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル9.01g及び1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン2.49g

を仕込み、25℃で5時間ついで40℃で1時間反応させた。得られたポリイミド樹脂前駆体組成物の樹脂分濃度は40重量%で、25℃で2ボイズの粘度を示した。以下、実施例1と同様にして、段差平坦化率、溝パターンの埋込性、湿式加工性、レジスト剥離後の膜状態を評価した。その結果、平坦化率は90%で埋込性も良好であったが、エッチング後、ポリイミド膜の開口部にエッチング残りが、またレジスト剥離後、ポリイミド膜にクラックが発生した。レジスト剥離後のクラックについては、ポリイミド前駆体組成物の乾燥温度を150℃以上とすることにより解消可能であったが、その状態ではエッチング液に殆ど溶解せず、加工出来なかった。

#### 【0020】比較例3

実施例1と同様にして含有水分が0.03重量%のN-メチル-2-ピロリドン76.8gと、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物32.21gをフラスコ中に仕込み、80℃まで加熱した後エタノール2.3gを加え、さらに90℃で2時間反応させベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物の一部をジエステルとした。次にこの溶液に4,4'-ジアミノジフェニルエーテル18.02g及び1,3-ビス(3-アミノプロピル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン2.49gを仕込み、25℃で5時間ついで40℃で1時間反応させた。得られたポリイミド樹脂前駆体組成物の樹脂分濃度は40重量%で、25℃で50ボ

イズの粘度を示した。以下、実施例1と同様にして、段差平坦化率、溝パターンの埋込性、湿式加工性、レジスト剥離後の膜状態を評価した。その結果、平坦化率は90%で埋込性も良好であったが、エッチング後、ポリイミド膜の開口部に比較例2と同様のエッチング残りが発生し、良好なパターンが得られなかった。

#### 【0021】

【発明の効果】本発明のポリイミド系樹脂前駆体を含む樹脂組成物を用いることにより、配線段差の平坦化性と微細な溝状パターンの埋込性が良好で、従来公知の湿式加工プロセスでパターン化可能なポリイミド膜が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】気相成長法によるSiO<sub>2</sub>膜を層間絶縁膜とした従来法による多層配線構造の断面図の一例

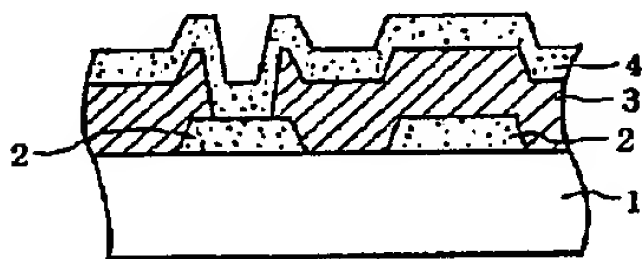
【図2】ポリイミドを用いた多層配線構造の断面図の一例

【図3】平坦化率の評価方法を示す。

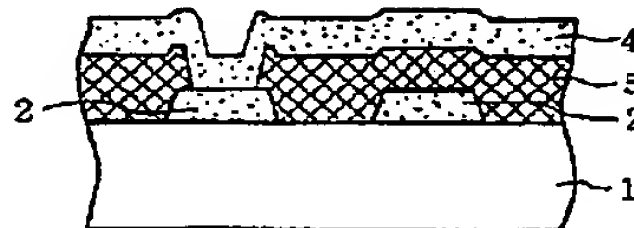
#### 【符号の説明】

- 1 基材
- 2 下層配線層
- 3 層間絶縁膜
- 4 上層配線層
- 5 層間絶縁膜

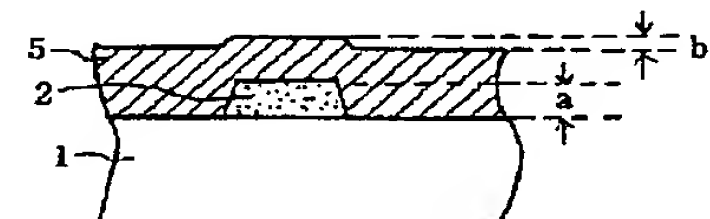
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 倉持 達也  
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(72)発明者 安彦 政康  
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(72)発明者 佐藤 任延  
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内